(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-49170 (P2001-49170A)

(43)公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(51) Int.Cl.' 識別記号 F I デーマコート*(参考)
C 0 9 D 179/00 C 0 9 D 179/00 4 J 0 3 8
7/12 7/12 A
201/00 201/00

審査請求 有 請求項の数14 OL (全 6 頁)

弁理士 西澤 利夫 Fターム(参考) 4J038 CG031 CG13 DJ001 KA09 LA02 LA04 LA06 MA08 NA20

PB09 PC08 PC10

(54) 【発明の名称】 導電性インキまたは導電性塗料とその製造方法並びに導電性インキを充填した筆記具

(57) 【要約】

【課題】 基材の特性を失うことなく、安価で信頼性が高く、かつ容易に優れた導電加工を行う方法として、水の完全分離が可能な導電性インキまたは導電性塗料の製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも(a) アニリンまたはアニリン誘導体を重合する工程、(b)酸化重合反応液に両性溶媒を加えて生成したポリアニリン類重合体を凝集し、液体成分を分離除去する工程、(c)ポリアニリン類重合体との親和性が水よりも大きい両性溶媒と合成樹脂溶液を加え、固形分から水を含む液体成分を分離除去する工程、(d)固形分を合成樹脂溶液に分散する工程、を含む導電性インキまたは導電性塗料の製造方法を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも(a)アニリンまたはアニリン誘導体を界面活性剤存在下、水性溶媒中で化学酸化剤を用いて重合する工程、(b)酸化重合反応液に両性溶媒を加えて生成したポリアニリン類重合体を凝集し、液体成分を分離除去する工程、(c)ポリアニリン類重合体との親和性が水よりも大きい両性溶媒と合成樹脂溶液を加え、ポリアニリン類重合体と合成樹脂からなる固形分から水を含む液体成分を分離除去する工程、(d)固形分を合成樹脂溶液に分散する工程、を含むことを特徴 10とする導電性インキまたは導電性塗料の製造方法。

1

【請求項2】 請求項1の方法により製造されたものであることを特徴とする導電性インキまたは導電性塗料。

【請求項3】 含水率が1 wt% 以下であることを特徴とする請求項2の導電性インキまたは導電性塗料。

【請求項4】 固形分濃度が10~60wt% であることを特徴とする請求項2ないし3のいずれかの導電性インキまたは導電性塗料。

【請求項5】 固形分濃度が90wt%以上であることを 特徴とする請求項2ないし3のいずれかの導電性インキ 20 または導電性塗料。

【請求項6】 請求項2ないし5のいずれかの導電性インキまたは導電性塗料を塗布して得られることを特徴とする導電性塗膜。

【請求項7】 請求項2ないし5のいずれかの導電性インキまたは導電性塗料を合成樹脂、フィルム、紙、プリント基板、繊維などに印刷、塗布、または浸漬加工して得ることを特徴とする導電性複合材料。

【請求項8】 請求項2ないし5のいずれかの導電性インキまたは導電性塗料が充填されていることを特徴とす 30 る筆記具。

【請求項9】 少なくとも導電性インキまたは導電性塗料の充填部と導電性インキまたは導電性塗料の流出部を有することを特徴とする請求項8の筆記具。

【請求項10】 少なくとも導電性インキまたは導電性 塗料の充填部、ポンプ部、および導電性インキまたは導 電性塗料の流出部を有することを特徴とする請求項8ま たは9の筆記具。

【請求項11】 ポンプ部が、流出部としてのペン先端 部を押す筆圧によって流出部と充填部とを連通させる構 40 造を備えていることを特徴とする請求項10の筆記具。

【請求項12】 充填部と流出部とに接触するフェルト 状軸心を有することを特徴とする請求項8または9の筆 記具。

【請求項13】 充填部では、あらかじめ吸収体に導電性インキまたは導電性塗料が染み込まされており、導電性インキまたは導電性塗料がフェルト状軸心を毛細管現象により浸透してペン先に到達する構造を備えていることを特徴とする請求項12の筆記具。

【請求項14】 ポリアニリン類重合体を必須成分とし 50 中でも界面活性剤存在下でアニリン、またはその誘導体

て含有する導電性インキまたは導電性塗料であって、含水率が1wt%以下であることを特徴とする導電性インキまたは導電性塗料。

2

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、導電性インキまたは導電性塗料の製造方法に関するものである。 さらに詳しくは、該方法により得られる導電性インキまたは導電性塗料、また、それらを充填した筆記具に関するものである。

[0002]

【従来の技術とその課題】従来よりエレクトロニクス分野において、基板や電子部品上にアース又は導電処理を施す方法としては、導線を配線する方法が一般的となっている。また、特殊な方法としては、金属繊維、金属粉末などを樹脂に練り込んだ導電ベースト、金属テープ、カーボン粉末を練り込んだ導電ゴム等を目的個所に設置する方法がある。さらに、導電性を付与したインキを印刷、または浸漬(ディッピング)して配線とする方法も知られており、このような導電性インキは上記の導電ペースト同様に、カーボンや金属の粉末を樹脂中に混練することにより得られる。

【0003】しかし、近年のエレクトロニクス分野の発展により、上記の配線方法はいずれにおいても問題が生じているのが現状である。たとえば、導線を用いる導電処理方法は、近年急速に小型化、軽量化している電子部品の加工においては作業性が悪く、適さない。また、ペーストを使用する方法では、樹脂の機械的強度や耐熱性が不十分である、コストが高いなどの問題があり、やはり相応しくない。さらに、導電性インキでは、塗布後の導電成分粒子の脱落による汚染、導電性の低下、粒子の偏りによる導電性のばらつき、機械的強度の低さ等の問題がある上、塗布の方法が、印刷、浸漬などに限られており、小型化に伴い要求される、より微細な配線の設置が不可能であった。

【0004】一方、エレクトロニクス分野で、同様に問題となる静電気については、帯電防止のために、均一な導電性が得られるポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどのπ電子共役系導電性高分子が注目されてきた。しかし、多くの導電性高分子が空気中で不安定である上、一般的に不溶、不融であるため、これまでは、現実的には実用化が不可能とされてきた。このような状況下で、ドープされたポリアニリン類重合体が空気中で安定であることが見出され、可溶化する方法が提案された。

【0005】可溶性ポリアニリン類重合体としては、界面活性剤をドーパントとして取り込んで得られるものや、界面活性剤構造を持つもの、または界面活性剤とアニリンの塩から合成されるものなどが報告されている。中でも界面活性剤を在下でマニリン、またはその誘導体

40

4

を化学酸化剤により酸化重合し、水および又は有機溶剤に可溶化されたポリアニリン又はポリアニリン誘導体 (特開平6-279584号公報)が安定で、容易に得られることで知られる。しかし、このようなポリアニリン類重合体の製造方法では、溶媒として用いられる水がぬけきらずに残留してしまうため、導電性インキまたは導電性塗料の作成の際にインキバインダー樹脂への分散性が悪くなり、乳化等により二層分離したり、不均一になったりするという問題があった。

【0006】そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、基材の特性を失うことなく、安価で信頼性が高く、かつ容易に優れた導電加工を行う方法として、水の完全分離が可能な導電性インキまたは導電性塗料の製造方法を提供する。また、同時に、合成樹脂溶液に該ポリアニリン類重合体を分散することを特徴とする導電性インキまたは導電性塗料を提供することを課題としている。

[0007]

【課題を解決するための手段】そこで、この出願の発明 20 は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、以下の通りの発明を提供する。

【0008】すなわち、まず第1には、この出願の発明は、少なくとも(a)アニリンまたはアニリン誘導体を界面活性剤存在下、水性溶媒中で化学酸化剤を用いて重合する工程、(b)酸化重合反応液に両性溶媒を加えて生成したポリアニリン類重合体を凝集し、液体成分を分離除去する工程、(c)ポリアニリン類重合体との親和性が水よりも大きい両性溶媒と合成樹脂溶液を加え、ポ 30リアニリン類重合体と合成樹脂からなる固形分から水を含む液体成分を分離除去する工程、(d)固形分を合成樹脂溶液に分散する工程、を含むことを特徴とする導電性インキまたは導電性塗料の製造方法を提供する。

【0009】また、この出願の発明は第2には、上記の方法により得られることを特徴とする導電性インキまたは導電性塗料を提供する。さらに、この出願の発明は第3には該導電性インキまたは導電性塗料の含水率が1wt%以下であること、第4には固形分濃度が10~60wt%であること、第5には固形分濃度が90wt%以上であることをその態様としている。

【0010】また、この出願の発明は、第6には前記導電性インキまたは導電性塗料を塗布することを特徴とする導電性塗膜や、第7には前記導電性インキまたは導電性塗料を合成樹脂、フィルム、紙、プリント基板、繊維などに印刷、塗布、または浸漬加工して得ることを特徴とする導電性複合材料を提供する。

【0011】そして、この出願の発明は、第8には導電性インキまたは導電性塗料が充填されていることを特徴とする筆記具を提供し、第9には、その態様として、少 50

なくとも前記導電性インキ(または導電性塗料)の充填 部と流出部を有すること、第10には、少なくとも導電 性インキ(または導電性塗料)充填部、ポンプ部、およ び流出部を有すること、第11には、ポンプ部が、ペン 先での筆圧によって流出部とインキ充填部とを連通させ る構造を備えていること、第12には、少なくとも導電 性インキ(または導電性塗料)充填部と流出部とフェル ト状軸心を有すること、そして第13には、あらかじめ 充填されている吸収体に導電性インキ(または塗料)が 染み込み、導電性インキ(または塗料)がフェルト状軸 心を毛細管現象により浸透してペン元に到達する構造を 備えていることをその筆記具の態様として提供する。

【0012】また、この出願の発明は、ポリアニリン類 重合体を必須成分として含有する導電性インキまたは導 電性塗料であって、含水率が1wt%以下であることを特 徴とする導電性インキまたは導電性塗料をも提供する。 【0013】

【発明の実施の形態】この出願の発明はまず、少なくとも(a)アニリンまたはアニリン誘導体を界面活性剤存在下、水性溶媒中で化学酸化剤を用いて重合する工程、

(b) 酸化重合反応液に両性溶媒を加えて生成したポリ アニリン類重合体を凝集し、液体成分を分離除去する工 程、(c)ポリアニリン類重合体との親和性が水よりも 大きい両性溶媒と合成樹脂溶液を加え、ポリアニリン類 重合体と合成樹脂からなる固形分から水を含む液体成分 を分離除去する工程、(d) 固形分を合成樹脂溶液に分 散する工程、を含むことを特徴とする導電性インキまた は導電性塗料の製造方法を提供するが、この発明は、こ れら(a)~(d)の工程のみに限らず、例えば(b) の工程の後に洗浄工程を設けてもよい。(a)工程で使 用する界面活性剤は、とくに限定されないが、アニオン 性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、中性界面活性剤 のいずれを用いることも可能であるが、より高い可溶性 を得るためには、ドデシルベンゼンスルホン酸などの長 鎖アルキルベンゼンスルホン酸を用いることが好まし 41.

【0014】アニリンは、基本的には重合してパラ位で頭ー尾結合した直鎖状高分子を形成するが、窒素原子が還元された状態のアミンと酸化状態のイミン、またはこれらにプロトンが付加した構造をとりうる。また、アニリン誘導体の例としては、N-アルキルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、1-アミノピレン、0-フェニレンジアミンなどがあげられる。この出願の発明におけるアニリンの構造は、どのようなものであってもよく、ここに例示したものに限定されない。

【0015】化学酸化剤は、過硫酸アンモニウムや過酸化水素水、塩化第二鉄などの酸化剤が使用できるが、コストや取り扱いの面から、過硫酸アンモニウムが好ましい。また、反応溶媒としては、水、有機溶媒、もしくはその混合液を用いることができるが、コストや取り扱い

20

6

の面から、水を使用するのが好ましい。

【0016】(b) 工程において加える両性溶媒とは、 有機溶媒とも水とも混合する溶媒を指し、具体的にはア セトンやメタノールなどが例示される。また、(c)エ 程で使用される両性溶媒はポリアニリン類重合体に対す る親和性が水よりも高いものであれば、特に制限されな い。たとえば、ジメチルホルムアミド、メタノール、ジ メチルスルホキシドなどがあげられる。(c)および (d) 工程で添加する合成樹脂は、インキバインダーと して使用されるものであり、とくに限定されないが、ア 10 クリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリエステル系樹 脂、ポリウレタン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ビニル系 樹脂、ニトロセルロースなど繊維素誘導体、カゼイン等 から選ばれる。被着基材、導電性成分などの条件に合わ せて、適宜1種または2種以上の混合物として選択する ことが可能である。これらの樹脂をアセトン、トルエ ン、酢酸エチルなどの有機溶媒に溶解し、合成樹脂溶液

【0017】この出願の発明において、導電性インキの含水率はなるべく低いことが好ましく、特に1wt%以下、さらには0.5wt%以下にすることによりフィルムに対する定着性の優れたインキが得られるので好ましい。用途や目的特性に応じて含水率を調製すればよい。

【0018】また、この導電性インキにおいて、合成樹脂およびポリアニリン類重合体(導電性高分子)から成る固形分の濃度は特に限定されないが、インキ全量に対して10~60wt%がよく、とくに20~40wt%であれば、グラビア印刷、フレキソ印刷、浸漬加工、あるいはコーターやスプレー等を用いた塗布などに適した油性タイプ、水性タイプ、UVまたは電子線乾燥タイプの導電性インキが得られて、好ましい。さらに、固形分濃度が高くなり、90wt%以上とした場合はオフセット印刷、シルクスクリーン印刷などに適した油性タイプ、水性タイプ、UVまたは電子線乾燥タイプの導電性インキまたは塗料として好ましい。一般的には、固形分が10wt%以下では安定な塗膜が得られず、60wt%以上ではインキとしての流動性を失う。

【0019】この固形分中におけるポリアニリン類重合体の含有量は、特に限定されないが、固形分全量に対して1~50wt%が好ましい。含有量が1wt%未満の場合 40は、塗膜の表面抵抗が10¹⁰Ω/□以上になり、アースや導電処理としての十分な効果が得られず、50wt%以上では、耐摩耗性、耐剥離性、耐熱性など、塗膜の強度が十分に得られない。用途に応じて導電性インキ(または導電性塗料)の流動性や要求される表面抵抗などを考慮して決定すればよい。

【0020】さらに、着色剤としては、カーボンブラック、酸化チタン等の無機顔料、キナクリドンバイオレット等のキナクリドン系、ハンザイエロー10G等の不溶性アゾ顔料、フタロシアニンブルー等の有機顔料等が用50

いられる。

【0021】両者を分散させる方法としては、とくに限定されず、ミキサーやミルなどの一般的に使用される混合装置を用いてもよいし、超音波ホモジナイザー、強制攪拌機、マグネットスタラーなどを用いてもよい。

【0022】また、この出願の発明では、導電性インキまたは導電性塗料を塗布することを特徴とする導電性塗膜も提供する。導電性インキまたは導電性塗料の塗布方法としては、一般的に行われる方法が適用できる。具体的には、刷毛塗り、スピンコート、ディッピング(浸漬)、噴霧、様々な印刷加工などがあげられる。もちろんこれらの方法に限定されない。この出願の発明による導電性塗膜は酸性成分などの不純物の溶出がなく、腐食の抑制や汚染を防止する上で好ましい。

【0023】さらに、この出願の発明は、導電性インキまたは塗料を合成樹脂、フィルム、紙、プリント基板、繊維などに印刷、塗布、または浸漬加工して得ることを特徴とする導電性複合材料を提供する。印刷、塗布、浸漬の方法や条件はとくに限定されず、必要に応じて塗料の濃度、塗布回数や浸漬時間を変化させ、導電層の厚さや層の数等を調整できる。

【0024】そして、この出願の発明の導電性インキま たは塗料が充填されていることを特徴とする筆記具は、 導電性インキを筆記具の形態で含有することにより、あ らゆる基板や電子部品上に自在にアースまたは導電処理 を施すことを可能とするものである。一般的にペン、万 年筆、マーカーなどの名称で呼ばれる筆記具が例示さ れ、大きさ、太さ、長さ、形状などは限定されない。こ の出願の発明である方法によって得られる導電性インキ または導電性塗料が充填されていればよく、その充填方 法も、ペン先からの吸い込み式、軸上部からの滴下、注 入、カートリッジの装着などが例示されるが、どのよう なものであってもよい。少なくとも導電性インキ(また は導電性塗料)充填部と流出部、あるいは図1(a)に 示すように、導電性インキまたは導電性塗料の充填部 (1)、流出部(2)、ポンプ部(4)を有していれば よく、さらにポンプ部が、ペン先端部(ペン先:3)で の筆圧によって流出部(2)と充填部(1)とを連通さ せる構造を備えていてもよい。また、充填される導電性 インキまたは導電性塗料を筆記具内部で均一にかくはん するために充填部には充填部の内径よりも小さい径の球 やチップなどを入れておいてもよい。なお、このかくは ん子(5)の形状は、球、柱、板状他ランダムな形状で あってもよく、限定されない。また、かくはん子(5) の材質も限定されないが、導電性インキまたは導電性塗 料に使用される有機溶剤への耐久性が高く、さらに、か くはん子の比重が筆記具を振動させることにより、かく

【0025】またこの筆記具は、一般的にフェルトペン

はんが起こりうる程度に導電性インキや導電性塗料より

も重いことが好ましい。

と呼ばれるような構造で、図1(b)に示すように、少 なくとも導電性インキ(または導電性塗料)充填部

(1) と流出部(2) とフェルト状軸心(7) を有する ものであってもよく、その場合、充填部にあらかじめ吸 収体(8)に導電性インキ(または導電性塗料)が染み 込まされており、導電性インキ (または導電性塗料) が フェルト状軸心(7)を毛細管現象により浸透して、ペ ン先(3)に到達する構造を備えていてもよい。

【0026】また、この場合吸収体は、天然繊維、ポリ エステルなどの合成繊維、海綿状の天然物、スポンジ状 10 あるいはフォーム状の高分子材料など、この出願の発明 の導電性インキまたは導電性塗料を吸収しやすいもので あれば、何でもよく、とくに限定されない。

【0027】さらに、ここに例示される構造の筆記具の 場合、フェルト状軸心は、導電性インキ(または塗料) が染み込み、毛細管現象により浸透して、ペン先に到達 することが可能であれば、材質、硬さ、形状、寸法など は限定されない。

【0028】以上に例示されたこの発明の筆記具は、さ らに、インキ充填部がペン軸(図1-6)に覆われてい 20 てもよく、その場合、筆記の際にはこの軸部分を握る、 または装置に装着するなどして、導電性インキまたは導 電性塗料を塗布できる。もちろん、このペン軸内が直接 導電性インキの充填部であってもよいし、ペン軸の中に さらに導電性インキの充填部が内包されていてもよい。

【0029】これらの筆記具の充填部およびペン軸部の 材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエ ステル、ポリスチレン、ABS樹脂などの樹脂の他、ア ルミニウムなどの金属があげられる。インキに使用され る樹脂や溶剤、ペンの形状、設置される装置の形状など 30 に合わせて選択できるものである。

【0030】もちろん、この出願の発明の筆記具は、以 上に例示した形態に限定されるものではない。また、こ の筆記具は、電子部品等の自動組み立て装置内に単独、 または複数組み込まれた状態で使用することも可能であ る。

【0031】また、これらの筆記具に充填される導電性 インキまたは導電性塗料の粘度や固形分濃度に規定はな く、溶媒や充填剤によってその組成を変更し、筆記しや すいように調整したり、目的に応じて濃縮したりしても 40 よい。

【0032】以下、添付した図面に沿って実施例を示 し、この発明の実施の形態についてさらに詳しく説明す る。もちろん、この発明は以下の例に限定されるもので はなく、細部については様々な態様が可能であることは* * 言うまでもない。

[0033]

【実施例】 (実施例1)

(a) 工程:可溶性ポリアニリンの合成

アニリンlmol、ドデシルベンゼンスルホン酸1mol、およ び蒸留水4000mlを混合し、5 ℃以下に冷却したまま攪拌 し、過硫酸アンモニウム1.25mol の水溶液1000mlを加え て反応を開始する。12時間以上放置し、反応を完結さ せる。

8

(b) 工程:ポリアニリンの凝集

このポリアニリン重合液にアセトンを加えると、可溶性 ポリアニリンの沈殿が得られた。この沈殿をアセトン/ 水混合溶媒で2回洗浄した。

(c) 工程: 固形分からの水分除去

得られたポリアニリンにジメチルホルムアミド1000mlと アクリル系樹脂溶液(アクリル系樹脂10wt% 、トルエン /酢酸エチル/メチルエチルケトン混合溶媒90wt%) 30 Ogを加え、ポリアニリンとアクリル系樹脂からなる固形 分から水を含む液体成分を除去した。

(d) 工程: 固形分の合成樹脂溶液への分散 ポリアニリンとアクリル系樹脂からなる固形分10wt%を アクリル系樹脂10wt%、トルエン/酢酸エチルを主とし た混合溶媒80wt% と混合し、サンドミルを用いて分散し

【0034】インキの含水率をカールフィッシャー水分 率計により測定した。また、インキを酢酸エチル/水で 抽出し、水相をイオンクロマトグラフィーにて分析し た。得られたインキをポリエステル樹脂にグラビア印刷 機を用いて印刷し、JIS K-6911により表面抵抗値を測定 した。

(実施例2) 実施例1における洗浄工程を行わず、イン キを作成、印刷、評価した。

(比較例1)実施例1における(c)工程を行わずに、 実施例1同様にインキを作成、印刷、評価した。

(比較例2) 実施例1における洗浄工程と(c) 工程を 行わずに、実施例1同様にインキを作成、印刷、評価し

【0035】実施例1~2、比較例1~2の結果を表1 に示す。イオンクロマトグラフィーの分析結果について は、検出された陰イオンとその量、および陰イオン界面 活性剤の総量について示した。その他のイオンについて は検出されなかった。

[0036]

【表1】

a			

	含水率 陰イオン 陰イオン界面活性		陰イオン界面活性剤	羽 表面抵抗值	塗膜の
	wt%	ppm	ppm	Ω/□	状態
実施例 1	0.46	SO ₄ ²⁻ (0.5)	4.6	10 ⁵	良好
実施例 2	0.34	SO ₄ ²⁻ (2.5)	4.2	10 ⁴	良好
比較例 1	9.0	SO ₄ ²⁻ (1.4)	8.0	10 ⁷	不均一
比較例 2	7.2	SO ₄ ²⁻ (22)	8.8	10 ⁶	白濁

【0037】以上より、(c)工程により水分除去を行った導電性インキ(実施例1、2)では、含水率が0.5wt%以下まで低下し、低い表面抵抗値が得られた。また、各導電性インキを用いた塗膜の状態は、(c)工程を行ったもの(実施例1、2)で良好であり、(c)工程を行わず、含水率が高かったもの(比較例1、2)では、不均一な塗膜や、白濁した塗膜となった。

[0038]

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明の方法によって、導電性インキを容易にかつ安価に製造でき 20 る。また、この発明の方法により製造される導電性インキを用いて印刷することにより、表面抵抗値が小さく、表面状態が良好な導電性塗膜が得られる。さらに、得られたインキを充填した筆記具を用いることにより、簡便に導電性インキや導電性塗料を、細かな範囲に、希望の*

*形状で、手軽に塗ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この出願の発明に係わる筆記具を例示したものである。 (a) は請求項 $8\sim11$ に係る発明を例示した概念図であり、 (b) は請求項 $12\sim13$ に係る発明を例示した概念図である。

【符号の説明】

- 1 インキ充填部
- 2 インキ流出部
- 3 ペン先
 - 4 ポンプ部
 - 5 かくはん子
 - 6 ペン軸
 - 7 フェルト状軸心
 - 8 吸収体

【図1】

